

DIE SALZVAPOROMETRIE, EINE NEUE
METHODE DER IONENGEWICHTSBESTIMMUNG

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Willi Enseleit
aus Berlin

D 188

1968



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533915_0118

DIE SALZVAPOROMETRIE, EINE NEUE
METHODE DER IONENGEWICHTSBESTIMMUNG

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Willi Enseleit
aus Berlin



1. Gutachter: Prof. Dr. K. F. JAHR

2. Gutachter: Prof. Dr. W. SCHULZE

Tag der mündlichen Prüfung: 3. 7. 68.

Tag der Promotion:

7. OKT 1968

Inhalt

	Seite
I. Einleitung und Problemstellung	1
II. Herkömmliche Vaporometrie	5
1. Grundlagen	5
2. Apparatur	7
3. Ausführung einer Messung	10
III. Versuchsbedingungen zur Ausführung salz vaporometrischer Messungen	14
1. Der Lösemittlelektrolyt	15
2. Die Meßtemperatur	16
2a) Modifizieren einer für organische Lösemittel bestimmten Sonde	16
3. Der Bodenkörper	17
3a) Befestigen des Bodenkörpers an den Thermistoren	18
4. Der Dampfdocht	18
5. Die Bedienung des Osmometers	19
IV. Experimenteller Teil	21
1. Herstellung und Zusammensetzung der Lösungen	21
a) Lösemittel	21
b) Eichsalzlösungen	21
c) Teststofflösungen	22
2. Meßwerte	24
3. Auswertung der Meßdaten	28
4. Diskussion der Ergebnisse	40
V. Zusammenfassung	44
VI. Literaturverzeichnis	46

I. Einleitung und Problemstellung

Um das Molekulargewicht eines gelösten Stoffes zu bestimmen, können alle Eigenschaften der Lösung herangezogen werden, die von der Zahl, aber nicht von der chemischen Natur im Lösemittel enthaltener Fremtteilchen abhängen. Dabei ist vorauszusetzen, daß die gelöste Fremdschubstanz während der Molekulargewichtsbestimmung gegenüber dem Lösemittel einen vernachlässigbar kleinen Dampfdruck hat.

Im Prinzip wird mit diesen Methoden eine Molzahl n gefunden, aus der sich nach der Gleichung

$$M = m/n$$

m = Einwaage [g]

das Molekulargewicht M berechnen läßt.

Als Meßgröße für die Teilchenzahl in der verdünnten Lösung kann der osmotische Druck der Lösung dienen, den die Lösung bei gleicher Temperatur im Vergleich zum reinen Lösemittel zeigt.

Zur Messung des osmotischen Drucks können die käuflichen Membranosmometer benutzt werden, die für den Molekulargewichtsbereich von 20 000 bis 1 000 000 geeignet sind, mit denen also z.B. die natürlichen Stärkearten und Proteine untersucht werden.

Dagegen stößt die direkte Messung der Dampfdruckerniedrigung auf beträchtliche experimentelle Schwierigkeiten, so daß in der Laborpraxis häufiger Verfahren zur indirekten Bestimmung der Dampfdruckerniedrigung wie Ebullioskopie, Kryoskopie, isotherme Destillation und Vaporometrie⁽¹⁾ ("Osmometrie") angewendet werden.

Von den angeführten Methoden beansprucht die Vaporometrie als verhältnismäßig junge Arbeitsweise speziell seit der industriellen Herstellung der sogenannten Dampfdruckosmometer steigendes

(1) Wir ziehen die Wortprägung "Vaporometrie" in Anlehnung an die Autoren CH. CHYLEWSKI und W. SIMON dem u. E. nicht ganz zutreffenden Ausdruck "Osmometrie" vor.

Interesse. Mit diesen Geräten können Molekulargewichte bis etwa 20 000 bestimmt werden. Es wird bei einer wählbaren Arbeitstemperatur eine der Dampfdruckdifferenz zwischen Lösemittel und Lösung proportionale Größe gemessen. Das einzusetzende Volumen einer Lösung hängt von der Anzahl der Kontrollmessungen ab, ist aber stets kleiner als 1 Milliliter. Die Untersuchungssubstanz kann je nach Löslichkeit sowohl in organischen Lösemitteln als auch in Wasser gelöst werden.

Der Hauptvorteil der Vaporometrie besteht darin, daß im Gegensatz zur Kryoskopie und Ebullioskopie eine geeignete Meßtemperatur zwischen den beiden Fixpunkten des Lösemittels herausgegriffen werden kann. Dadurch entfallen von vornherein Fehlerquellen, die bei den anderen Prozessen der Molekulargewichtsbestimmung möglich sind, z.B. bei der Kryoskopie die am Schmelzpunkt verminderte Probenlöslichkeit.

Es liegt nahe, die Vorteile der Vaporometrie auch zur Lösung von Problemen der anorganischen Chemie auszunutzen.

In einem speziellen Arbeitsgebiet der anorganischen Chemie befaßt man sich mit der Aufklärung polykondensierter Ionen. Wenn die analytischen Daten z.B. eines Isopolyanions bekannt sind, läuft die Bestimmung des mittleren Kondensationsgrades auf eine Teilchenzahlmessung hinaus. Gelingt es, meßtechnisch den Einfluß der Kationen des Isopolyanions auszuschalten, so ist die Teilchenzahl identisch mit der Zahl der Isopolyanionen. Damit läßt sich die Zahl der Zentralatome pro Isopolyanion angeben.

Die klassische Methode zur Untersuchung von polykondensierten Ionen, bei der Störung durch Gegenionen vermieden wird, ist die Salzkryoskopie. In der Salzkryoskopie werden als Lösemittel gesättigte Inertsalzlösungen benutzt, die beim Abkühlen schließlich den eutektischen Punkt erreichen; das ist die Temperatur, bei der Wasser und Salz in einem stöchiometrisch definierten Verhältnis auszufallen beginnen. Das System reagiert nun im Sinne des GIBBSschen Phasengesetzes wie ein Einkomponentensystem, in welchem drei Phasen, nämlich feste Phase, Lösung und Gasphase koexistieren. Das heißt, die Anzahl der Freiheitsgrade ist Null, und Dampfdruck, Temperatur und Salzkonzentration sind feste, nicht mehr wählbare Größen, sofern die Anzahl

der Phasen konstant bleibt. Dieses nonvariante System verhält sich wie ein reiner Stoff, und deshalb gelten für seine Schmelzpunktserniedrigung dieselben Gesetze. Für die Praxis der Salzkryoskopie ist wichtig, daß nur solche Ionen kryoskopisch wirksam werden, die nicht im Lösemittel enthalten sind. Bei geschickter Wahl des Gegenions eines polykondensierten Ions trägt dann nur die Zahl der polykondensierten Ionen zur Gefrierpunktsdepression bei.

Da bei der Vaporometrie in einem relativ breiten Temperaturbereich gemessen werden kann, schien es reizvoll, das Meßprinzip der Salzkryoskopie auf die Vaporometrie zu übertragen. Dies um so mehr, als sich mit den modernen Dampfdruckosmometern auch wäßrige, elektrisch leitende Lösungen untersuchen lassen. In Analogie zur Salzkryoskopie kann auch hier eine gesättigte Inertsalzlösung verwendet werden. Der Bodenkörper dieser Lösung besteht aber nur aus festem Inertsalz, damit der verfügbare Temperaturbereich ausgenutzt werden kann. Dieses System setzt sich ebenfalls aus drei Phasen zusammen, besteht aber im Unterschied zur Salzkryoskopie aus zwei Komponenten. Deshalb ist noch eine Bestimmungsgröße wählbar. Wird z.B. die (gewählte) Temperatur vorgegeben, so ist auch die Salzkonzentration festgelegt, und diese wiederum bestimmt den Wasserdampfpartialdruck über der Lösung. Bei konstanter Temperatur ist dieses System also auch nonvariant, und die Dampfdruckerniedrigung dieser Lösung durch zugesetzte Fremdionen ist proportional der Fremdionenmolalität.

Besonders vorteilhaft ist das Ausweichen auf die Salzvaporometrie, wenn präparative Gründe die chemische Zusammensetzung des Eutektikums bestimmen, der Schmelzpunkt des Eutektikums aber bei unhandlich tiefer Temperatur liegt. Beispielsweise bietet sich für die Untersuchung eines Tetramethylammoniumpolyantimonats als salzkryoskopisches Lösemittel eine gesättigte Tetramethylammoniumchloridlösung an. Der Gefrierpunkt dieser Lösung liegt bei ungefähr -70°C . Abgesehen von dem apparativen Aufwand verlangt eine solche Temperatur fast eine besondere Arbeitstechnik.

Salzvaporometrische Messungen wurden bereits ausgeführt¹⁾, allerdings mit einer sehr speziell konstruierten Apparatur, die hinsichtlich der Thermostatisierung und der Anordnung der Meßwertaufnehmer von den käuflichen Geräten beträchtlich abweicht.

Die vorliegende Arbeit zeigt an Hand untersuchter Testsubstanzen, daß salzvaporometrische Messungen mit industriell hergestellten Dampfdruckosmometern durchgeführt werden können. Dabei war es verfahrenstechnisch erwünscht, die elegante Tropfenmethode beizubehalten, die darin besteht, daß die Lösungen als Tropfen an die Meßwertaufnehmer angehängt werden.

II. Herkömmliche Vaporometrie

1. Grundlagen

Auf einer Entdeckung von HILL²⁾ fußend, ersetzen die Dampfdruck-osmometer die Messung der Konzentration einer Lösung durch die Messung einer Temperaturdifferenz. Zur Klärung der Zusammenhänge werde folgendes Gedankenexperiment nachvollzogen:

In eine abgeschlossene, thermostatisierte Kammer, die mit Lösemitteldampf gesättigt ist, werden zwei kleine Proben hineingebracht. Die eine Probe besteht aus reinem Lösemittel; die andere besteht aus einer verdünnten Lösung eines nichtflüchtigen Stoffes, die unter Verwendung des gleichen Lösemittels hergestellt wurde. Zunächst nehmen beide Proben die Temperatur der Kammer an. Damit stellt sich über der Probe mit dem Lösemittel der gleiche Dampfdruck ein, der in der Kammer herrscht, während der Lösemitteldampfdruck über der Lösungsprobe gemäß dem RAOULTschen Gesetz kleiner ist. Wegen des Druckausgleichs kondensieren nun Lösemittelmoleküle aus der Gasphase in die Lösung hinein, wobei die Kondensationswärme frei wird. Dadurch erwärmt sich die Lösung. Schließlich kommt es für eine bestimmte Zeitspanne zu einem quasi-stationären Zustand, in dem der Temperaturunterschied zwischen Lösemittelprobe und Lösungsprobe konstant bleibt. Die Geschwindigkeit, mit der sich die Lösungsprobe durch die hineinkondensierten Lösemittelmoleküle verdünnt, hängt quadratisch von der Molalität des gelösten Stoffes ab.³⁾ Der Verdünnungseffekt für die Lösung ist überraschend klein. Er beträgt nach R. PASTERNAK, P. BRADY und H. EHRMANTRAUT⁴⁾ weniger als 0,1 % für eine 0,1 molare benzolische Lösung. Die Temperaturdifferenz zwischen beiden Proben im quasi-stationären Zustand wird zur Bestimmung der Konzentration bzw. der Teilchenzahl ausgenutzt.

Zwischen dem Temperaturunterschied und der molalen Konzentration der Lösung c_m ergibt sich die grundlegende Beziehung:

$$\Delta T = K \cdot c_m \quad (1)$$

ΔT = Temperaturdifferenz zwischen Lösemittel- und Lösungsprobe [Grad]

K = vaporometrische Konstante [Grad kg/Mol]

c_m = Molalität der Lösung [Mol/kg]

Unter Annahme idealer Bedingungen läßt sich die zu erwartende Temperaturdifferenz berechnen, wenn die CLAUSIUS-CLAPEYRONsche Gleichung in der Form

$$\Delta T = \frac{R T^2}{L} \ln \frac{P_0}{P} \quad (2)$$

R = allgemeine Gaskonstante [cal/Grad K]

T = Versuchstemperatur [Grad K]

L = molare Verdampfungswärme [cal/Mol]

P_0 = Dampfdruck des Lösemittels bei T °K [Torr]

P = Dampfdruck des Lösemittels über der Lösung bei T °K [Torr]

mit dem RAOULTschen Gesetz

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n_1}{n_2} \quad (3)$$

n_1 = Molzahl des gelösten Stoffes

n_2 = Molzahl des Lösemittels

gekoppelt wird. Die Zusammenfassung beider Ausdrücke liefert:

$$\Delta T = \frac{RT^2}{1000 l} \cdot c_m \quad (4)$$

l = spezifische Verdampfungswärme des Lösemittels [cal/g]

Der Vergleich von (1) mit (4) lehrt, daß K aus Gleichung (1) theoretisch den Wert $RT^2/1000 l$ hat. Außerdem ist ΔT der spezifischen Verdampfungswärme umgekehrt proportional, d.h.: bei einer bestimmten molalen Konzentration und einer definierten Temperatur ist der Temperaturunterschied zwischen Lösemittel und Lösung um so größer, je kleiner die spezifische Verdampfungswärme des verwendeten Lösemittels ist.

Im Realfall der vaporometrischen Messung ist der Zahlenwert der Temperaturdifferenz (damit auch der Zahlenwert der Proportionalitätskonstante) erwartungsgemäß kleiner, da nicht unter adiabatischen Verhältnissen gearbeitet wird. Der Gleichung (1) entsprechend läßt sich für die Messung formulieren:

$$\Delta T' = K' \cdot c_m \quad (5)$$

Dabei gilt zwischen den Größen der Gleichung (5) und denen der Gleichung (1):

$$\begin{aligned} \Delta T' &< \Delta T \\ K' &< K \\ c_m &= \text{konstant} \end{aligned}$$

Die neue Proportionalitätskonstante K' läßt sich unter bestimmten Voraussetzungen (bei der Tropfenmethode: gleiche Tropfengröße) berechnen³⁾, hängt aber nicht nur von der Verdampfungswärme des Lösemittels und anderen physikalisch-chemischen bzw. physikalischen Größen ab, sondern auch von apparativen Größen, die durch die Konstruktion der Temperaturfühler bedingt werden. Deshalb wird K' praktisch immer bei der Eichung mitbestimmt. Die Eichung des Osmometers ist für jedes Lösemittel und jede Meßtemperatur mit Lösungen gegebener Konzentrationen auszuführen.

2. Apparatur

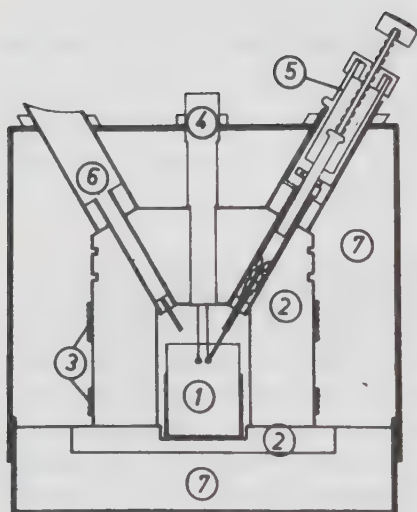
Die Messungen dieser Arbeit wurden mit dem Dampfdruckosmometer-Modell 302 der Firma MECHROLAB INC.⁽²⁾ ausgeführt.

Es setzt sich aus zwei Baueinheiten zusammen, die nebeneinander auf einer Grundplatte montiert sind. Eine Einheit besteht aus dem Meßteil, das heißt der Meßkammer und ihrem Zubehör, die andere beherbergt als Regeleinheit die WHEATSTONEsche Brücke, den Verstärker, das Nullanzeige-Instrument und den Regelstromkreis für die Beheizung der Meßzelle.

Die thermostatisierte Kammer des Gerätes besteht aus einem hohlen Aluminiumblock, der durch die JOULEsche Wärme einer Widerstandsdrahtwicklung beheizt wird, und der zur Wärme-Isolierung in Polyurethanschaum eingebettet ist.

Da es ausgeschlossen ist, eine Kammer zu konstruieren, die von irgendeinem Punkt ihres Raumes her gesehen keinen Temperaturabfall nach irgendeiner Richtung hat, wurde die Beheizung so in-

(2) 1062 Linda Vista Avenue, Mountain View, California



Schnitt durch die Meßkammer
(schematisch)

- 1 Meßzelle m. Becherglas und
Dampfdocht
- 2 Al-Block
- 3 Heizwicklungen
- 4 Thermistorensonde
- 5 Spritzenhalter
- 6 Führung f. Spritzen und
Spritzenhalter
- 7 Polyurethanschaum

stalliert, daß die Kammer oben ein wenig wärmer ist. Auf diese Weise wird unerwünschte Kondensation des Lösemitteldampfes an allen Teilen, die sich im oberen Kammerraum befinden, vermieden. Andererseits ist deshalb auch der Inhalt der Spritzen, mit denen die Flüssigkeitstropfen an die Thermistoren gehängt werden, um wenige Hundertstel Grad Celsius wärmer.

In dem Aluminiumblock befindet sich oben eine zylindrische Bohrung für einen "Thermostaten" (Meßfühler zur Temperaturkontrolle im Aluminiumblock). Er ist elektrisch mit einem zugehörigen, auswechselbaren Quecksilberrelais verbunden. Das Zusammenspiel beider Schaltelemente steuert die Leistungsabgabe an den Block.

Zur Normalausstattung des Modells 302 gehören Thermostaten für 25, 37, 50, 65, 100 und 130°C (jeweils mit der Angabe $\pm 0,2^\circ\text{C}$); ferner zwei Heizrelais, eines davon für den Temperaturbereich von 25 bis 65°C, das andere für den Temperaturbereich von 100 bis 130°C. Die Temperaturkonstanz in der Dampfatmosfera der Zelle ist nach Angabe der Hersteller für einen Zeitraum von 30 Minuten besser als $\pm 0,001^\circ\text{C}$.

Ein äußerlich auffälliges Merkmal der Meßkammereinheit sind die Durchblickfenster, die die Beobachtung der Proben erlauben.

In dem Hohlraum der Kammer steht ein Becherglas zur Aufnahme des Lösemittels. In das Becherglas wird ein Cellulosestreifen eingelegt, der sich fast nahtlos an die Innenwand anschmiegt und in seiner Höhe über den Rand des Glases hinausreicht. Der obere Teil des so entstandenen Cellulosezylinders umschließt 2 kleine glasüberzogene Thermistorperlen ($\varnothing \approx 1 \text{ mm}$), die an je 2 Drähten ($\varnothing \approx 0,1 \text{ mm}$) von oben in den Gasraum des Becherglases hineinragen und als Temperaturfühler dienen. Durch diese Anordnung wird erreicht, daß die Thermistoren von einer möglichst gleichförmigen Gasatmosphäre umgeben sind. Die Thermistoren haben bei 25°C einen Widerstand von grössenordnungsmäßig 10^4 Ohm und einen Temperaturkoeffizienten von -4% pro Grad Celsius. Die Temperaturkoeffizienten beider Thermistoren sind besser als auf 1% abgeglichen. Dadurch soll die Messung der Widerstandsdifferenzen unempfindlich gemacht werden gegenüber möglichen, vom Thermostaten verursachten Temperaturschwankungen.

Jedes Thermistorenpaar ist mechanisch zu einer Meßsonde zusammengefaßt. Es gibt Sonden für wäßrige und nichtwäßrige Lösungen. Bei den Sonden für wäßrige Lösungen sind die Thermistorendrähte mit einem Überzug isoliert, um Leitungsverluste durch die Elektrolytlösung zwischen den Drähten in der Nähe des Thermistors zu vermeiden.

Zur Ausführung einer Messung wird an beide Thermistoren mit je einer Spritze ein Tropfen von Lösungsmittel bzw. Lösung angehängt. Die insgesamt 6 Spritzen einer Beschickung werden in Spritzenhalter eingeklemmt und zusammen mit den Spritzenhaltern im Aluminiumblock temperiert.

Zum Betropfen eines Thermistors wird die entsprechende Spritze in einer mechanischen Führung unter Drehen so weit hinuntergesenkt, bis die Mündung der Kanüle fast den Thermistor berührt. Fünf Spritzenführungen sind so justiert, daß sie auf den Meßthermistor (Lösung) zielen, eine zielt auf den Bezugsthermistor (Lösemittel).

Eine Temperaturdifferenz zwischen den Thermistoren äußert sich elektrisch im Unterschied ihrer OHMSchen Widerstände, der Unterschied zwischen den Widerständen kann mit einer WHEATSTONEschen Brückenschaltung gemessen werden (Schaltbild im nächsten Kapitel). Die Brückenverstimmung wird verstärkt und dann durch

ein Nullinstrument angezeigt. Eine Kurbeldekade, die mit dem Meßthermistor (Lösung) in Reihe geschaltet ist und im selben Brückenweig liegt, gestattet die Kompensation der Verstimmung auf Null. Der kleinste, durch die Kurbeldekade kompensierbare Widerstandswert beträgt 0,01 Ohm. Dem entspricht (nach Angabe der Hersteller) eine Temperaturdifferenz von etwa 0,00005°C, oder größenordnungsmäßig ausgedrückt 0,0001°C.

An dieser Stelle sei daran erinnert, daß die Temperaturkonstanz in der Dampfatmosfera nur mit $\pm 0,001^{\circ}\text{C}$ angegeben wurde. Dennoch können mit Thermistoren, deren Temperaturkoeffizient und OHM-scher Widerstand abgeglichen sind, sehr kleine Temperaturdifferenzen festgestellt werden. Allerdings müssen sie dazu gerade den räumlichen Abstand haben, der es ihnen ermöglicht, einer Temperaturbewegung in der Kammer gleichmäßig zu folgen, ohne daß sie hinsichtlich ihrer individuellen Wärmeeffekte durch angehängte Tropfen in Wechselwirkung treten.

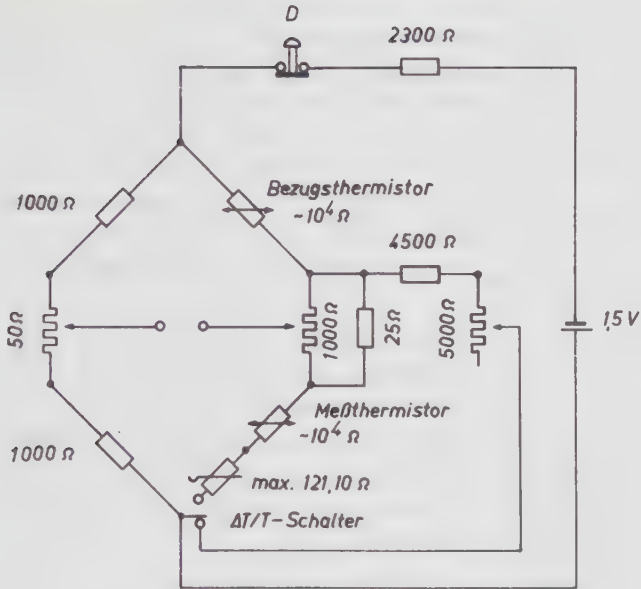
Übrigens fällt bei der Entwicklung des Vaporometers bis zur Industriereife auf, daß die im Anfang nötigen hochempfindlichen Galvanometer mit dem Einsatz von Thermistoren (MÜLLER, STOLTEN⁵⁾) verschwanden. Das ist verständlich, da sich die Temperatursensoren laufend geändert haben. Die Änderung entsprang dem Bestreben, die Messung der Temperaturdifferenz immer empfindlicher zu gestalten. So wurde die von HILL²⁾ benutzte Thermosäule durch Thermoelemente abgelöst (BALDES⁶⁾,⁷⁾,⁸⁾; TAYLOR, HALL⁹⁾), und diese wurden wiederum durch Thermistoren ersetzt.

3. Ausführung einer Messung

Zur Erläuterung der Bedienung des Osmometers soll der Einfachheit halber angenommen werden, daß ein Nichtelektrolyt in einem reinen organischen Lösemittel zu untersuchen ist.

Das mit dem Cellulosedocht versehene Becherglas wird mit Lösemittel gefüllt und in die Meßkammer gebracht. Anschließend werden die Heizung und das Röhrenvoltmeter eingeschaltet.

Die Kammer braucht bei niedrigen Meßtemperaturen etwa drei bis



Schaltbild der WHEATSTONEschen Brücke
Der $\Delta T/T$ -Schalter ist in der Stellung "T" gezeichnet

vier Stunden bis zum Erreichen des thermischen Gleichgewichts, der Verstärker muß rund 30 Minuten vor Beginn einer Messung eingeschaltet werden.

Von den 6 Spritzen werden 2 mit Lösemittel, die restlichen 4 mit Lösungen verschiedener Konzentrationen gefüllt und in die Spritzenhalter eingesetzt. Die Spritzenhalter mit den Spritzen werden zum Vorwärmen in die zugehörigen Löcher des Meßzellenblocks hineingesteckt.

Nach der Beschickung wird die WHEATSTONEsche Brücke eingespeist und der Schalter $\Delta T/T$ in die Stellung T gebracht. Die Temperatur im Gasraum der Kammer kann nun durch den Sekundärstromkreis der Brücke, der nur den Referenzthermistor einbezieht, kontrolliert werden. Dazu werden zuerst alle Störspannungen im Gerät (z.B. thermoelektrische Spannungen) kompensiert, indem bei nie-

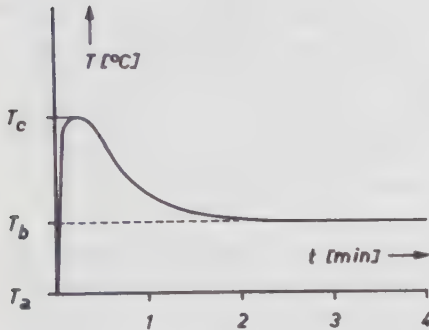
dergedrücktem Druckknopf "D" (d.h. bei unterbrochener Brückeneinspeisung) der Zeiger des Galvanometers mit dem 50 Ω -Abgleichpotentiometer auf Null gebracht wird. Diese Operation erfolgt sowohl vor jeder Temperatur- als auch vor jeder Widerstandsdifferenz-Messung. Wenn der Druckknopf entlastet wird, steht die Brücke wieder unter der Einspeisespannung, wodurch sich der Thermistor um weniger als 0,001 $^{\circ}$ C erhitzt. Wegen der Eigenaufheizung ist der Thermistor in den folgenden 20 bis 30 Sekunden nicht zur Messung zu gebrauchen, da er nur schwankende Werte anzeigen würde.

Nach Kompensation der Thermospannungen wird der Zeiger des Galvanometers mit Hilfe des 5000 Ω -Potentiometers ungefähr mit dem Nullstrich der Skala zur Deckung gebracht. Wenn jetzt der Zeiger während einer Heizperiode von links nach rechts schwingt oder sich nur noch sehr langsam nach rechts bewegt, hat die Kammer das thermische Gleichgewicht erreicht. Dann kann mit der eigentlichen Messung begonnen werden.

Der Schalter $\Delta T/T$ wird in die Position ΔT gebracht, und beide Thermistoren werden mit je 5 Tropfen Lösemittel gewaschen. Darauf wird an jeden Thermistor ein Tropfen Lösemittel angehängt. Nach 2 Minuten (Stoppuhr) wird der Galvanometerzeiger mit Hilfe des Druckknopfes und des 50 Ω -Potentiometers in die 0-Stellung gebracht. Eine halbe Minute später wird der Zeiger unter Verwendung des geschunteten 1000 Ω -Potentiometers (im rechten Brückenzipfel) auf Null einreguliert. Dieses Potentiometer hat die Aufgabe, den Meßbereich der Brücke dem jeweiligen Lösemittel anzugleichen. Sicherheitshalber wird die Messung mit anderen Lösemitteltropfen solange wiederholt, bis der Zeiger 2 1/2 Minuten nach dem Anhängen der Tropfen selbständig (also ohne Benutzung des geschunteten Potentiometers) auf Null einspielt.

Ist dies der Fall, so wird mit der ersten Lösung begonnen. Der Meßthermistor wird mit der ersten Lösung abgespült, und ein Tropfen der Lösung wird hängen gelassen. 1 1/4 Minute nach Anhängen des Lösungstropfens erfolgt Kompensation der Thermospannungen; 2 Minuten danach wird mit der Kurbeldekade, die mit dem Meßthermistor im selben Brückenweig liegt, auf Null abgeglichen. Damit ist die Widerstands- bzw. Temperaturdifferenz zwischen den Thermistoren bestimmt. Die Bestimmung der Temperatur-

differenz 2 Minuten nach Anhängen des Lösungstropfens hat empirische Gründe. Die Erfahrung lehrt, daß für die Mehrzahl der organischen Lösemittel die Tropfen dann ihren quasi-stationären Temperaturzustand erreicht haben. Allerdings müssen die verwendeten organischen Lösemittel rein sein.



Zeitliche Änderung der Temperatur des Meßthermistors nach Anhängen eines Lösungstropfens

T_a : Temperatur in der Meßkammer

T_b : Gleichgewichtstemperatur

T_c : Temperatur der Lösung in der Spritze

Eine typische Kurve für die zeitliche Änderung der Temperatur des Meßthermistors nach dem Anhängen eines Lösungstropfens zeigt das nebenstehende Schaubild.

Prinzipiell ist die Ablesezeit gleichgültig, wenn sie nur in den asymptotischen Bereich der Temperatur-Zeit-Kurve fällt. Aus praktischen Erwägungen wird man jedoch die kürzeste Zeit nehmen, nach der die Widerstandsdifferenz zwischen den Thermistoren hinreichend reprodu-

zierbar ist. Um diese Zeit für ein neu verwendetes Lösemittel festzustellen, ist die Widerstandsdifferenz als Funktion der Zeit mehrmals zu verfolgen.

Die Hersteller zeigen an experimentellen Beispielen (Benutzung reiner organischer Lösemittel), daß die zeitliche Änderung der Differenz bei Widerstandswerten von $\leq 25\Omega$ bei Zweiminuten-Ablesungen nicht wahrnehmbar ist, wenn für den Abgleich mit der Kurbeldekade 10 Sekunden veranschlagt werden. Sogar bei Widerstandsdifferenzen bis zu 100 Ohm sollen unter den genannten Bedingungen noch gute Ergebnisse zu erwarten sein.

III. Versuchsbedingungen zur Ausführung salzvaporometrischer Messungen

Aus dem vorangehenden Text läßt sich entnehmen, daß die Ausführung salzvaporometrischer Messungen an besondere Versuchsbedingungen geknüpft ist.

Im Gegensatz zur Vaporometrie dienen als Lösemittel bei Meßtemperatur gesättigte Inertsalzlösungen. Sie müssen festes Inertsalz als Bodenkörper enthalten, damit bei konstanter Temperatur nach dem GIBBSschen Phasengesetz keine Wahlfreiheit mehr existiert. Diese Bedingung ist apparativ sehr schwer zu realisieren. Das Auffinden geeigneter Versuchsbedingungen wird besonders dann erschwert, wenn die Vorzüge der Tropfenmethode erhalten bleiben sollen.

Es läßt sich voraussagen, daß aus zwei Gründen keine großen Ansprüche an die Genauigkeit der Meßwerte gestellt werden können. Einerseits bewirkt die Verwendung wäßriger Lösungen, daß die Temperaturdifferenz zwischen Lösung und Lösemittel bei gegebener molaler Konzentration und Meßtemperatur kleiner ausfällt als bei Verwendung organischer Lösemittel. Andererseits ist durch den Gehalt an Festelektrolyt in den Lösungen mit ungleichen Wärmeflußquerschnitten zu rechnen, da die Tropfenmethode beibehalten werden soll. Außerdem werden die Zeiträume bis zur Einstellung des Temperaturgleichgewichts der Tropfen länger, denn die Änderungsgeschwindigkeit der Tropfentemperatur ist der spezifischen Verdampfungswärme des Lösemittels umgekehrt proportional.³⁾

Ungeachtet der grundsätzlichen Entscheidungen, die z.B. die Wahl des Inertsalzes oder der Arbeitstemperatur betreffen, müssen Änderungen im Vergleich zur Vaporometrie vorgenommen werden, die sich auf die Art der Lösungen, auf das apparative Zubehör der Meßkammer und auf die zeitlichen Abstände der Handgriffe bei der Bedienung des Gerätes beziehen.

1. Der Lösemittlelektrolyt

Ogbleich viele Salze als Inertelektrolyt für die gesättigten, wäßrigen Lösungen brauchbar erscheinen, da sie in Lösung stabil sind (z.B. nicht hydrolysieren), bleiben etliche außer Betracht, weil durch die Tropfenmethode ein neues Auslese Kriterium hinzukommt.

Der Vorzug der Tropfenmethode, durch die kleine Tropfenmasse kurze Temperaturangleichzeiten zu gewähren, und außerdem im Idealfall die Temperatur im Zentrum der Tropfen messen zu können (kugelförmige Umhüllung), läßt sich bei der Verwendung gesättigter Salzlösungen nicht immer ausnutzen.

Es hängt nämlich von der Oberflächenspannung einer Flüssigkeit ab, ob sie die Thermistorperlen annähernd kugelförmig umgibt. Mit steigender Oberflächenspannung wird es immer schwieriger, eine gleichmäßige Flüssigkeitsschicht auf die Oberfläche der Thermistoren zu bringen. Schließlich zerreißt der Film, und es bleiben ein oder mehrere Tröpfchen an irgendwelchen Stellen der Oberfläche haften, wodurch zuverlässiges Messen vereitelt wird.

Dieser Effekt ist bei organischen Flüssigkeiten gelegentlich zu beobachten¹⁰⁾, bei gesättigten Salzlösungen häufiger.

Wird die Messung des Temperaturunterschieds nicht in zwei Tropfen vorgenommen, sondern in größeren Flüssigkeitsmengen, die sich in becherförmigen Gefäßen befinden, so spielt der Effekt eine untergeordnete Rolle, weil die Temperaturfühler anders angeordnet werden können. So läßt sich unter diesen Umständen¹⁾ eine gesättigte Kochsalzlösung als Lösemittel benutzen, die wegen ihrer hohen Oberflächenspannung für die Tropfenmethode unbrauchbar ist.

Es mußten daher Salze gesucht werden, deren gesättigte, wäßrige Lösung bei der Arbeitstemperatur eine möglichst niedrige Oberflächenspannung haben. Nach stalagmometrischen Vergleichsmessungen fiel die Wahl auf K_2SO_4 .

2. Die Meßtemperatur

Wie erwähnt, kann theoretisch jede Temperatur oberhalb des Gefrierpunkts und unterhalb des Siedepunkts des Lösemittels für die Messung herausgegriffen werden. Dieser Feststellung sind folgende praktischen Überlegungen gegenüberzustellen:

Erstens wird man die Temperatur bevorzugen, bei der die Empfindlichkeit des Instruments für das Lösemittel am größten ist. Die maximale Empfindlichkeit liegt für Wasser zwischen 30 und 40°C³⁾. Sie ist unabhängig vom Brückenstrom und Thermistorwiderstand, wenn der Strom, der durch den Thermistor fließt, vernünftig begrenzt wird.

Zweitens wird eine für die Arbeitstemperatur ausgelegte Thermistorsonde benötigt. Zur Standardausrüstung des Geräts gehören zwei Sonden für wäßrige Lösungen, eine für 37, die andere für 65°C.

Drittens ist eine Temperatur erwünscht, die der unkomplizierten Herstellung und Handhabung der gesättigten Lösungen entgegenkommt. Es ist plausibel, daß die Temperatur, bei der die Lösungen aufbewahrt werden, nicht niedriger als die Meßtemperatur sein darf.

Die Forderung nach einer günstigen Temperatur für den Umgang mit den gesättigten Lösungen ist gleichbedeutend mit der Forderung nach einer Arbeitstemperatur in der Nähe der Zimmertemperatur.

Da diese Arbeit die Durchführbarkeit der Salzvaporometrie nach der Tropfenmethode prüfen sollte, schien der Verlust an Empfindlichkeit durch arbeitstechnischen Nutzen gerechtfertigt. Daher wurde bei 25°C gemessen. Die hierzu nötige Sonde wurde aus einer anderen hergestellt, die für die selbe Temperatur, aber für organische Lösemittel bestimmt war.

2a. Modifizieren einer für organische Lösemittel bestimmten Sonde

Die Sonden für wäßrige, elektrisch leitende Lösungen unterscheiden sich von denen für organische Lösungen durch einen Isolierlack, der die Zuführungsdrähte zu den Thermistoren und das oberste Drittel der Thermistorperlen bedeckt. Es wurden aber

der Einfachheit halber die Drähte und die Thermistorkörper völlig mit Lack überzogen.

Dazu wurde die mit Aceton entfettete Sonde ($R = 6532 \text{ Ohm}$ bei 25°C) dreimal in verdünnten Chlorkautschuklack getaucht.

Die verdünnte Lacklösung wurde aus 13 ml WIEDOPREN (Lackfabriken WIEDERHOLD; Hilden/Rhld.), 15 ml Toluol und 15 ml Essigester hergestellt. Da diese Lösung von den Zuleitungsdrähten schneller abläuft als von den Thermistoren, bildet sich in unmittelbarer Nähe der Thermistorkörper eine Lacklamelle zwischen den Drähten. Das Lackhäutchen wurde mit einem Essigester-Toluol-Gemisch (Raumteilverhältnis 1 : 1) gelöst, wobei das Gemisch mit einem kleinen Tuschpinsel aufgetragen wurde. Außerdem reißen die letzten Tropfen der überschüssigen Lacklösung nicht von den Thermistoren ab, so daß sie entfernt werden müssen. Nach jedem Tauchvorgang wurde die Sonde 15 Minuten mit kalter Luft angeblasen und darauf 2 Stunden im Trockenschrank bei 36°C getrocknet. Im Anschluß an die letzte Beschichtung wurden die lackierten Stellen der Sonde vor dem Trocknen in das Essigester-Toluol-Gemisch getaucht, um eine gute Verbindung zwischen den einzelnen Lackschichten zu erzielen.

3. Der Bodenkörper

Während des Ablaufs der salzvaporometrischen Messung muß festes Lösemittelsalz in den gesättigten Lösungen vorhanden sein.

Wenn anstelle der Tropfen Gefäße für die Lösungen verwendet werden, ist das Unterbringen des Bodenkörpers unproblematisch¹⁾. Allerdings muß dann zu aufwendigen Hilfskonstruktionen gegriffen werden, wenn mit einer Kammerbeschickung vier Fremdstoffkonzentrationen zu bestimmen sein sollen.

Unter der Auflage, die Tropfenmethode anzuwenden, bieten sich zwei Möglichkeiten:

a) Der Bodenkörper wird den auf Arbeitstemperatur befindlichen Lösungen zugesetzt (z.B. in kolloider Verteilung) und dann mit Hilfe der Spritzen zusammen mit der Lösung an die Thermistoren gebracht. Dabei muß man sicher sein, daß die Lösungen nicht zur Übersättigung neigen. Wegen der höheren Temperatur im Oberteil der Kammer könnte es außerdem zum Verkrusten der Spritzennadel-

öffnungen kommen.

b) Der Bodenkörper wird an den Thermistoren befestigt. Da zur Befestigung nur geklebt werden kann, ist möglicherweise eine trägere Anzeige die Folge. Ungeachtet dessen ist das Aufkleben einer relativ gleichmäßigen Schicht eines kolloid gemahlten Salzes kompliziert, und es steht zu befürchten, daß die Salzschrift vorschnell aufgebraucht wird.

Von den beiden Möglichkeiten wurde die zweite, aber in einer anderen Ausführung, verwirklicht, und zwar wurde unter jeden Thermistor ein K_2SO_4 -Kristall (von der Größe einer Thermistorperle) geklebt. Als wasserunlöslicher Kleber wurde Kolophonium verwendet.

3a. Befestigen des Bodenkörpers an den Thermistoren

Um die Kristalle anzukleben wurden die Thermistoren kurz in eine alkoholische Kolophoniumlösung getaucht. Nach Abtropfen des Überschusses und bei deutlichem Eindicken der aufgetragenen Schicht wurden die Thermistoren mit den trockenen, ausgesuchten Kristallen in Berührung gebracht und in dieser Stellung etwa fünf Minuten fixiert. Dann wurde die Sonde über Nacht an der Luft, anschließend drei Stunden im Trockenschrank bei $40^{\circ}C$ getrocknet.

4. Der Dampfdocht

Im Abschnitt "Beschreibung der Apparatur" wurde der Dampfdocht vereinfachend als Cellulosestreifen geschildert, der in das Becherglas eingepaßt wird. In Wirklichkeit besteht er aus mehreren Teilen, wie das Bild zeigt.

Es hat sich als zweckmäßig herausgestellt, an der Peripherie des Kreisringes zwischen Außendocht und Innendocht Halbkreise auszustanzen. Der Abstand des Kreisringes von der Oberkante beträgt 20 mm. Die Löcher im Kreisring sollen die Luft unter dem Ring ungehindert hindurchtreten lassen, da das Becherglas zweckmäßig bis zur Höhe des Kreisringes mit gesättigter K_2SO_4 -Lösung gefüllt wird. Die gegenüber der Vorschrift der Herstel-

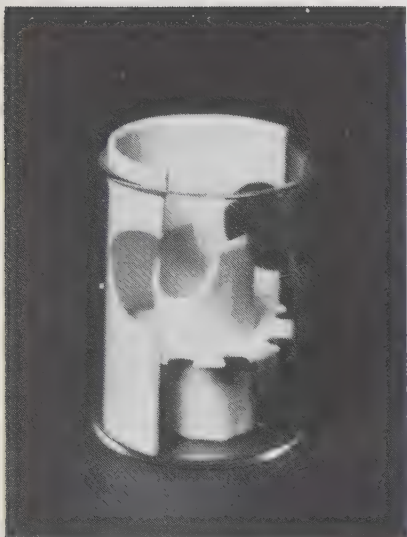


Abbildung des Dampfdochtes
Vorderteil des Außendochtes
entfernt

lerfirma verringerte Füllhöhe und die Ausstanzungen im Kreisring ergeben sich aus dem größeren Tropfenvolumen, das durch die angeklebten K_2SO_4 -Kristalle zustande kam.

Da in der Kammer der Dampfdruck einer bei der Arbeitstemperatur gesättigten K_2SO_4 -Lösung herrschen muß, wurde der Lösung im Becherglas festes K_2SO_4 zugesetzt, und die Teile des Dochtes wurden mit festem K_2SO_4 imprägniert. Zum Imprägnieren wurde die Cellulose mit gesättigter K_2SO_4 -Lösung getränkt und bei $120^\circ C$ getrocknet.

5. Die Bedienung des Osmometers

Das beschickte Becherglas wird am Abend vor der Messung in die Meßkammer gebracht. Dann werden die Beheizung der Kammer und das Röhrenvoltmeter angestellt. Am nächsten Morgen wird mit dem Füllen der Spritzen begonnen und, wie üblich, bis zum Beginn der eigentlichen Messung weiterverfahren (vergl.: "Ausführung einer Messung"). Der Unterschied bei den folgenden Handgriffen liegt nicht in der Reihenfolge, sondern in den zeitlichen Abständen, die aus der Tabelle hervorgehen.

I. Abgleichung

Tropfen am Meßthermistor	Tropfen am Bezugsther- mistor	zur Zeit	Handgriff, bedienter Schalt- teil; (Zweck der Handlung)
Lösemittel	Lösemittel	0 ^m 0 ^s	Anhängen der Lösemitteltrop- fen
		10 ^m 0 ^s	Druckknopf "D", gleichzei- tig Nullabgl. m. 50Ω-Poten- tiometer; (Kompensation der Thermospannungen)
		10 ^m 30 ^s	Nullabgl. m. d. geshunteten 1000Ω-Potentiometer; (An- passen an das Lösemittel- system)

II. Messung

Tropfen am Meßthermistor	Tropfen am Bezugsther- mistor	zur Zeit	Handgriff, bedienter Schalt- teil; (Zweck der Handlung)
Lösung	Lösemittel	0 ^m 0 ^s	Anhängen des Lösungstrop- fens
		9 ^m 15 ^s	Druckknopf "D", gleichzeitig Nullabgl. m. 50Ω-Potential- meter; (Kompensation der Thermospannungen)
		10 ^m 0 ^s	Kompensation auf Null mit der Kurbeldekade; (Meßwert- bildung)

Die Thermistoren werden beim Benutzen jeder folgenden Spritze mit etwa 10 Tropfen des Lösemittels bzw. der neuen Lösung gespült.

Ergänzend ist zum elektrischen Teil der Apparatur anzugeben, daß der Galvanometerzeiger bei unterbrochener Brückeneinspeisung häufig ruckweise, vom Gerät her gesehen offenbar unmotivierbare Schwankungen ausführt, die auf Störspannungen im Netz zurückgeführt wurden. Um die Spannungsschwankungen zu eliminieren, wurde vor das Osmometer ein magnetischer Spannungskonstanthalter geschaltet, der eingehende Spannungsschwankungen von ±10 % auf ein Zehntel reduziert (Netzspannung 220 Volt). Damit wurden die Störungen beseitigt.

IV. Experimenteller Teil

1. Herstellung und Zusammensetzung der Lösungen

a) Lösemittel

Als Lösemittel diente eine bei 25°C gesättigte K_2SO_4 -Lösung, die 122 g K_2SO_4 pro kg Wasser (etwa 0,7 Mol K_2SO_4 /kg H_2O) enthielt. Die Wägungen wurden auf einer METTLER-Präzisionswaage P-1200 ausgeführt, die maximal mit 1200 g belastbar ist und über eine von 0 bis 100 Gramm reichende Taraeinrichtung verfügt. Ein Teilstrich der Waage entspricht 0,1 g. Die Hundertstel Gramm müssen geschätzt werden.

Wird der Ablesefehler auf $\pm 0,5$ Teilstriche (entsprechend 0,05 g) veranschlagt, so ergibt sich für eine Salzeinwaage von 61 g ein Fehler von $0,05 \cdot 100 / 61 \approx \pm 0,1$ %.

Zur Herstellung des Lösemittels wurden in eine 500ml-Flasche mit Schliffstopfen unter Verwendung der Taraeinrichtung erst 61 g p.a. K_2SO_4 , dann 500 g permutiertes Wasser eingewogen. Um das Auflösen des Salzes zu beschleunigen, wurde die Flasche während des Rührens (teflonbeschichteter Magnetrührer) mit Heißluft angeblasen. Die Lösung wurde, wie die anderen Lösungen auch, bei 30°C im Trockenschrank aufbewahrt.

b) Eichsalzlösungen

Eine Eichsalzlösung bestimmter Konzentration wurde hergestellt, indem das abgewogene Salz in der gesättigten K_2SO_4 -Lösung gelöst wurde.

Als Eichsalz wurde p.a. KNO_3 verwendet. Die einzelnen KNO_3 -Massen wurden auf der Analysenwaage (SARTORIUS 1500, zweischalig) in eine bzw. mehrere Musterversanddosen⁽³⁾ aus Polyäthylen eingewogen. Wegen der quantitativen Überführung in die K_2SO_4 -Lösung wurde zuerst der größte Teil der Einwaage in die K_2SO_4 -Lösung geschüttet, dann das Gefäß in der Lösung versenkt. Die Einwaagebehälter konnten in den Lösungen belassen werden, da sie beim Füllen der Spritzen nicht stören. Die Auflösung des Eichsalzes wurde ebenfalls bei erhöhter Temperatur unter Rühren

(3) Zylindrische Gefäße von 13 mm Innendurchmesser und 28 mm lichter Höhe, die durch einen Deckel verschlossen werden können.

vorgenommen. Da jede KNO_3 -Einwaage in 501 g der K_2SO_4 -Lösung (500 g H_2O + 61 g K_2SO_4) aufgelöst wurde, berechnen sich die molalen KNO_3 -Konzentrationen c_m nach der Gleichung

$$c_m = 2 E / M$$

E = Einwaage [g] pro 500 g Wasser

M = Molekulargewicht der Einwaage

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Eichlösungen.

E [g/500 g H_2O]	c_m [Mol/kg H_2O]
2,2752	0,0450
2,7806	0,0550
3,2859	0,0650
3,7916	0,0750
4,2973	0,0850
4,8026	0,0950
5,3083	0,1050

c) Teststofflösungen

Unter "Teststoffen" seien die Substanzen verstanden, an denen die Teilchenzahlbestimmung mit Hilfe der Vaporometrie geprüft werden soll. Die Teststofflösungen wurden analog bereitet wie die Eichlösungen; die auf der Analysenwaage in die Musterver-sanddosen eingewogenen Proben wurden in gesättigter K_2SO_4 -Lösung (Verwendung von 500 g H_2O) unter den gleichen Bedingungen gelöst und bei 30°C gelagert. Es wurden definierte Stoffe vom Reinheitsgrad p.a. eingesetzt. Die angewendeten Substanzen, ihre Einwaage pro 500 g Wasser und die molalen Konzentrationen ihrer Lösungen zeigt die Tabelle.

Stoff	E [g/500 g H_2O]	c_m [Mol/kg H_2O]
NaF	1,0500	0,0500
	1,2598	0,0600
	1,4700	0,0700
	1,6800	0,0800

Stoff	Σ [g/500 g H ₂ O]	c_m [Mol/kg H ₂ O]
NaCl	0,7306	0,0250
	0,8767	0,0300
	1,0227	0,0350
	1,1691	0,0400
	1,4612	0,0500
	1,7535	0,0600
	2,0458	0,0700
	2,3379	0,0800
NaBr	1,2864	0,0250
	1,5436	0,0300
	1,8008	0,0350
	2,0582	0,0400
	2,5726	0,0500
	3,0873	0,0600
	3,6020	0,0700
	4,1165	0,0800
NaJ	1,8741	0,0250
	2,2484	0,0300
	2,6233	0,0350
	2,7508	0,0400
Na ₂ C ₂ O ₄	3,3503	0,0500
	4,0201	0,0600
	4,6900	0,0700
	5,3601	0,0800
CO(NH ₂) ₂	1,5016	0,0500
	1,8018	0,0600
	2,1022	0,0700
	2,4024	0,0800
KCl	1,8639	0,0500
	2,2367	0,0600
	2,6096	0,0700
	2,9823	0,0800
KBr	2,9754	0,0500
	3,5706	0,0600
	4,1657	0,0700
	4,7606	0,0800
KJ	4,1503	0,0500
	4,9802	0,0600
	5,8102	0,0700
	6,6406	0,0800
K ₂ C ₂ O ₄ +H ₂ O	4,6060	0,0500
	5,5271	0,0600
	6,4483	0,0700
	7,3695	0,0800

2. Meßwerte

Die Messung liefert für jede Eichsalz- und Fremdstoffkonzentration einen Wert ΔR . Neben der Genauigkeit, mit der die Konzentration der Lösung eingestellt wird, und dem Auflösungsvermögen der Apparatur für die Meßgröße ist die Streuung des Meßwertes bei konstanten Versuchsparametern ein Maß für die Qualität von ΔR .

Im allgemeinen wurde für jede Konzentration dreimal ΔR gemessen. Die Abweichung des tiefsten Wertes vom höchsten betrug durchschnittlich 3 %. Im Zusammenhang mit den Lösungen der einzelnen Fremdstoffe wurden jedesmal die Eichsalzlösungen gemessen (vergl.: "Diskussion der Ergebnisse").

Die Meßwerte für die Konzentrationen der verschiedenen Substanzen sind in der Zusammenstellung zu finden.

a) Eichsubstanz: KNO_3 ; Fremdstoff (Teststoff): NaF

Substanz	Konzentration [Mol/kg H_2O]	ΔR [Ω]			Mittelwert [Ω]
KNO_3	0,045	2,96	2,94	2,96	2,95
	0,055	3,25	3,30	3,28	3,28
	0,065	3,62	3,64	3,64	3,63
	0,075	4,20	4,14	4,20	4,18
	0,085	4,97	4,96	4,98	4,97
	0,095	5,07	5,02	5,10	5,06
NaF	0,050	4,15	4,13	4,18	4,15
	0,060	5,06	5,08	5,07	5,07
	0,070	6,01	6,06	6,08	6,05
	0,080	6,83	6,84	6,84	6,84

b) Eichsubstanz: KNO_3 ; Teststoff: NaCl

Substanz	Konzentration [Mol/kg H_2O]	ΔR [Ω]			Mittelwert [Ω]
KNO_3	0,045	2,86	2,86	2,92	2,88
	0,055	3,12	3,17	3,18	3,16
	0,065	3,72	3,72		3,72
	0,075	4,40	4,37	4,40	4,39
	0,085	5,04	5,06	5,10	5,07
	0,095	5,21	5,12		5,16
NaCl	0,025	2,11	2,07	2,08	2,09
	0,030	2,43	2,41	2,42	2,42
	0,035	2,94	2,93	2,97	2,95
	0,040	3,35	3,39	3,38	3,37

c) Eichsubstanz: KNO_3 ; Teststoff: NaCl

Substanz	Konzentration [Mol/kg H_2O]	ΔR [Ω]			Mittelwert [Ω]
KNO_3	0,045	2,79	2,80	2,84	2,81
	0,055	3,11	3,14	3,07	3,11
	0,065	3,87	3,91	3,91	3,90
	0,075	4,25	4,23	4,30	4,26
	0,085	5,05	5,07	5,10	5,07
	0,095	5,31	5,30	5,32	5,31
	0,105	6,51	6,50	6,51	6,51
NaCl	0,050	4,14	4,19	4,16	4,16
	0,060	5,03	5,00	5,04	5,02
	0,070	6,42	6,40	6,49	6,44
	0,080	7,24	7,23	7,25	7,24

d) Eichsubstanz: KNO_3 ; Fremdstoff: NaBr

Substanz	Konzentration [Mol/kg H_2O]	ΔR [Ω]			Mittelwert [Ω]
KNO_3	0,045	3,02	3,04	2,97	3,01
	0,055	3,32	3,33	3,32	3,32
	0,065	3,92	3,91	3,94	3,92
	0,075	4,24	4,23	4,24	4,24
	0,085	5,02	4,94	5,02	4,99
	0,095	5,13	5,08	5,16	5,12
NaBr	0,025	2,00	1,98	1,98	1,99
	0,030	2,42	2,40	2,41	2,41
	0,035	2,90	2,85	2,90	2,88
	0,040	3,37	3,34	3,35	3,35

e) Eichsubstanz: KNO_3 ; Teststoff: NaBr

Substanz	Konzentration [Mol/kg H_2O]	ΔR [Ω]			Mittelwert [Ω]
KNO_3	0,045	3,12	3,17	3,13	3,14
	0,055	3,45	3,43	3,47	3,45
	0,065	3,92	3,84	3,98	3,91
	0,075	4,38	4,35	4,38	4,37
	0,085	5,15	5,08	5,16	5,13
	0,095	5,23	5,23	5,17	5,21
NaBr	0,050	4,41	4,44	4,41	4,42
	0,060	5,30	5,31	5,36	5,32
	0,070	6,26	6,33	6,30	6,30
	0,080	7,28	7,25	7,27	7,27

f) Eichsubstanz: KNO_3 ; Teststoff: NaJ

Substanz	Konzentration [Mol/kg H_2O]	ΔR [Ω]			Mittelwert [Ω]
KNO_3	0,045	2,97	2,98	3,02	2,99
	0,055	3,53	3,51	3,54	3,53
	0,065	3,95	3,91	3,95	3,94
	0,075	4,43	4,50	4,43	4,45
	0,085	5,23	5,23	5,15	5,20
	0,095	5,35	5,42	5,42	5,40
NaJ	0,025	2,15	2,14	2,19	2,16
	0,030	2,57	2,59	2,59	2,58
	0,035	2,95	2,96	2,97	2,96
	0,040	3,50	3,52	3,51	3,51

g) Eichsubstanz: KNO_3 ; Teststoff: $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Substanz	Konzentration [Mol/kg H_2O]	ΔR [Ω]			Mittelwert [Ω]
KNO_3	0,045	3,19	3,26	3,29	3,25
	0,055	3,75	3,81	3,80	3,79
	0,065	4,11	4,14	4,19	4,15
	0,075	4,51	4,43	4,44	4,46
	0,085	5,14	5,21	5,24	5,20
	0,095	5,33	5,28	5,33	5,31
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0,050	6,83	6,82	6,82	6,82
	0,060	8,33	8,26	8,29	8,29
	0,070	9,94	10,10	10,12	10,05
	0,080	11,07	11,07	11,18	11,11

h) Eichsubstanz: KNO_3 ; Teststoff: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

Substanz	Konzentration [Mol/kg H_2O]	ΔR [Ω]			Mittelwert [Ω]
KNO_3	0,045	3,33	3,35	3,36	3,35
	0,055	3,84	3,86	3,88	3,86
	0,065	4,44	4,40	4,42	4,42
	0,075	4,94	4,92	4,90	4,92
	0,085	5,56	5,53	5,56	5,55
	0,095	5,73	5,70	5,65	5,69
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	0,050	2,54	2,58		2,56
	0,060	3,24	3,28	3,29	3,27
	0,070	3,69	3,67		3,68
	0,080	4,29	4,31	4,30	4,30

i) Eichsubstanz: KNO_3 ; Teststoff: KCl

Substanz	Konzentration [Mol/kg H_2O]	ΔR [Ω]			Mittelwert [Ω]
KNO_3	0,045	3,07	3,13		3,10
	0,055	3,47	3,50	3,53	3,50
	0,065	3,84	3,92	3,87	3,88
	0,075	4,32	4,30	4,35	4,32
	0,085	5,21	5,14	5,17	5,17
	0,095	5,24	5,33	5,28	5,28
KCl	0,050	3,26	3,31		3,29
	0,060	4,17	4,19		4,18
	0,070	4,34	4,36		4,35
	0,080	5,02	5,05		5,04

j) Eichsubstanz: KNO_3 ; Teststoff: KBr

Substanz	Konzentration [Mol/kg H_2O]	ΔR [Ω]			Mittelwert [Ω]
KNO_3	0,045	2,72	2,74	2,79	2,84
	0,055	3,32	3,29	3,27	3,32
	0,065	3,94	3,96	3,97	4,01
	0,075	4,31	4,37	4,33	4,34
	0,085	4,85	4,87	4,82	4,83
	0,095	5,31	5,29	5,31	5,34
KBr	0,050	3,16	3,18	3,23	3,26
	0,060	3,66	3,62	3,62	3,70
	0,070	4,35	4,21	4,34	4,20
	0,080	4,51	4,50	4,56	4,55

k) Eichsubstanz: KNO_3 ; Teststoff: KJ

Substanz	Konzentration [Mol/kg H_2O]	ΔR [Ω]			Mittelwert [Ω]
KNO_3	0,045	3,38	3,34	3,37	3,36
	0,055	3,57	3,54	3,55	3,55
	0,065	4,09	4,13	4,13	4,12
	0,075	4,33	4,27	4,23	4,28
	0,085	5,11	5,09	5,13	5,11
	0,095	5,65	5,63	5,68	5,65
KJ	0,050	3,17	3,21	3,16	3,18
	0,060	3,99	4,02	4,06	4,02
	0,070	4,22	4,14	4,13	4,16
	0,080	4,96	5,09		5,02

1) Eichsubstanz: KNO_3 ; Teststoff: $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Substanz	Konzentration [Mol/kg H_2O]	ΔR [Ω]			Mittelwert [Ω]
KNO_3	0,045	3,29	3,31	3,35	3,32
	0,055	3,83	3,88	3,81	3,84
	0,065	4,43	4,47	4,48	4,46
	0,075	4,75	4,85	4,81	4,80
	0,085	5,49	5,51	5,53	5,51
	0,095	6,11	6,20	6,15	6,15
$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0,050	2,48	2,51	2,53	2,51
	0,060	3,24	3,23	3,27	3,25
	0,070	3,73	3,77	3,79	3,76
	0,080	4,36	4,38	4,42	4,39

3. Auswertung der Meßdaten

Die feststellbare Temperaturdifferenz ΔT zwischen Lösemittel und Lösung im quasistationären Zustand gehorcht theoretisch einer Gleichung der Form

$$\Delta T = K \cdot c_m \quad (1)$$

K = Proportionalitätskonstante [Grad kg/Mol]

c_m = Molalität der Lösung [Mol/kg]

Wenn der Stoff in der Lösung pro Formel in i Teilchen zerfällt, ändert sich c_m in der Gleichung um den Faktor i , weil der Temperaturunterschied der Gesamtteilchenzahl proportional ist:

$$\Delta T = K \cdot c_m \cdot i$$

Dabei dürfen unter i nur Teilchen gezählt werden, die nicht im Lösemittel enthalten sind, d.h., die Teilchen dürfen nicht mit K^+ , SO_4^{--} und (oder) H_2O identisch sein.

In der Praxis wird die Temperaturdifferenz ΔT durch die entsprechende Widerstandsänderung ΔR eines Thermistors gemessen. Der Widerstand R eines Thermistors läßt sich in einem begrenzten Temperaturintervall durch die Beziehung

$$R = R_0 \cdot e^{B(1/T - 1/T_0)}$$

B = Thermistorkonstante [Grad]

R_0 = Thermistorwiderstand bei der Temperatur T_0 [Grad]

beschreiben. Der Thermistorwiderstand ändert sich also logarithmisch mit der Temperatur. Die Ableitung der letzten Gleichung nach der Temperatur liefert den Temperaturkoeffizienten $\alpha (= dR/dT)$ des Thermistorwiderstandes.

Da ΔT ein kleines Temperaturgebiet ausdrückt, ist es zulässig, für diesen kleinen Bereich den Temperaturkoeffizienten des Thermistorwiderstandes als konstant zu betrachten. Deshalb ist die Widerstandsänderung des Thermistors auch der Teilchenzahl proportional:

$$\Delta R = K'' \cdot c_m \cdot i \quad (2)$$

Die Division der Gleichung (2) durch die Gleichung (1) liefert:

$$\frac{\Delta R}{\Delta T} = \frac{K''}{K} ,$$

bzw.:

$$K'' = K \cdot \Delta R / \Delta T .$$

Für sehr kleine Differenzen geht der Differenzquotient $\Delta R / \Delta T$ in den Differentialquotienten dR/dT über. Damit wird

$$K'' = K \cdot \alpha .$$

Gleichung (2) erhält dann das Aussehen

$$\Delta R = K \cdot \alpha \cdot c_m \cdot i ,$$

oder:

$$\Delta R = k \cdot c_m \cdot i .$$

Die Konstante k schließt also K ein. Beide Konstanten sind prinzipiell berechenbar.³⁾ Die Rechnung ergibt, daß mit steigender Temperatur K wächst, k dagegen abnimmt. Die Abnahme von k erklärt sich damit, daß mit steigender Temperatur die Verringerung der Thermistorenempfindlichkeit stärker ins Gewicht fällt als die Vergrößerung von K .

Da in K apparative Größen eingehen, wird das für die Auswertung interessierende k durch Eichung bestimmt. Man kann k daher als Eichfaktor der Apparatur auffassen.

Unter der Voraussetzung, daß der Zusammenhang zwischen der Meßgröße ΔR , der Eichkonstante und der Teilchenzahl $i \cdot c_m$ durch die Gleichung

$$\Delta R = k \cdot i \cdot c_m \quad (2)$$

wiedergegeben wird, d.h. wenn das RAOULTsche Gesetz gilt, und der Eichfaktor im untersuchten Konzentrationsbereich eine Konstante ist, können die Meßdaten folgendermaßen ausgewertet werden:

a) Eichsubstanz (Bestimmung des Eichfaktors)

Gemäß Gleichung (2) liefert die graphische Darstellung der Werte ΔR in Abhängigkeit von der molalen Konzentration c_m eine Gerade durch den Koordinatenursprung. Die Steigung der Geraden wird durch das Produkt $k \cdot i$ gegeben. Für eine Eichsubstanz mit dem Faktor $i = 1$ wird

$$\Delta R = k \cdot c_m ,$$

so daß aus dem Anstieg der Geraden der Eichfaktor

$$k = \Delta R / c_m$$

zu entnehmen ist. Der Eichfaktor hat im untersuchten Konzentrationsbereich einen festen Wert, wenn die verbindende Kurve der dargestellten Meßpunkte in jedem Punkt die gleiche Neigung hat.

Andererseits läßt sich die Konstanz von k durch die graphische Darstellung der Funktion $\Delta R / c_m = f(c_m)$ prüfen. In dieser Funktion hat jeder Punkt die Koordinaten $(c_m; \Delta R / c_m)$. Bei Verwendung der Eichsubstanz mit dem Faktor $i = 1$ gilt für die Ordinaten der Punkte:

$$\Delta R / c_m = k$$

Die Kurve ist also eine Parallele zur c_m -Achse. Die Extrapolation der Parallelen auf die Konzentration $c_m = 0$ liefert den Achsenabschnitt

$$\left(\frac{\Delta R}{c_m} \right)_{c_m = 0} = 0 ,$$

dessen Wert k auf der Ordinate abgelesen werden kann.

b) Testsubstanz (Bestimmung der Teilchenzahl i')

Für eine Testsubstanz (bekannte molale Konzentrationen), die sich in der Lösung pro Formel in i' lösemittelfremde Teilchen aufspaltet, wird für eine betrachtete molale Konzentration c_m ein von der Eichsubstanz verschiedener Wert $\Delta R'$ gemessen, so

daß

$$\Delta R' = k \cdot i' \cdot c_m$$

wird. Da für die graphischen Darstellungen $\Delta R' = f(c_m)$ und $\Delta R'/c_m = f(c_m)$ der Testsubstanz im Prinzip das gleiche gilt wie für die Eichsubstanz, läßt sich die gesuchte Teilchenzahl i' auf zwei Wegen feststellen:

Im ersten Diagramm drücken sich die unterschiedlichen Teilchenzahlen von Eich- und Testsubstanz in verschiedenen Anstiegen m aus.

$$m' = k \cdot i'$$

$$m = k \cdot i$$

mit Strich : zur Testsubstanz gehörig
ohne Strich: zur Eichsubstanz gehörig

Aus dem Quotienten beider Gleichungen läßt sich i' berechnen.
Für $i = 1$ wird

$$\begin{aligned} i' &= m'/m \\ i' &= m'/k \end{aligned} \quad (3)$$

Im zweiten Diagramm resultieren zwei Parallelen mit verschiedenen Achsenabschnitten. Das Verhältnis der Achsenabschnitte

$$\frac{(\Delta R'/c_m)_{c_m=0}}{(\Delta R/c_m)_{c_m=0}} = \frac{k \cdot i'}{k \cdot i}$$

liefert für $i = 1$

$$\begin{aligned} i' &= \frac{(\Delta R'/c_m)_{c_m=0}}{(\Delta R/c_m)_{c_m=0}} \\ i' &= \frac{(\Delta R'/c_m)_{c_m=0}}{k} \end{aligned} \quad (4)$$

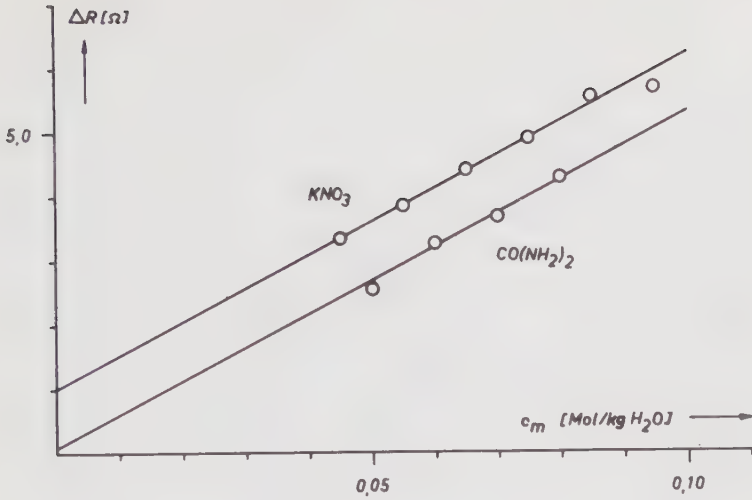
Die Teilchenzahl i' der Testsubstanz kann also durch den Quotienten der Anstiege (Diagramm $\Delta R = f(c_m)$; Gleichung (3)) oder durch Division der Achsenabschnitte (Diagramm $\Delta R/c_m = f(c_m)$; Gleichung (4)) gefunden werden.

Die lineare Beziehung zwischen ΔR und c_m ließ sich experimentell

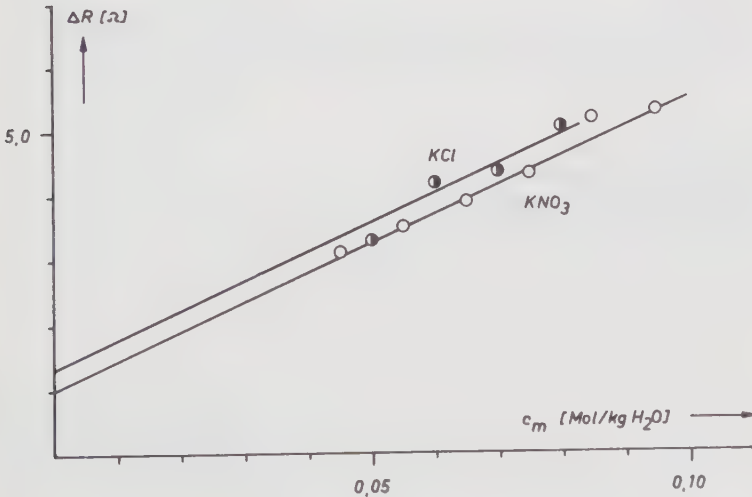
bestätigen, da die Punktfolgen aller untersuchten Stoffe in der graphischen Darstellung $\Delta R = f(c_m)$ durch Geraden ausgeglichen werden konnten. Die Proportionalität zwischen diesen beiden Größen ließ sich nicht zeigen, da die Geraden meist einen Abschnitt auf der ΔR -Achse haben und nicht durch den Koordinatenursprung gehen. Der Achsenabschnitt betrug im Höchstfall etwa 1 Ohm, d.h. rund 2 % von k . Für die Auswertung nach Gleichung (3), die der Übersicht auf Seite 38 zugrunde liegt, ist der Ordinatenabschnitt bedeutungslos.

Bei der Auswertung nach Gleichung (4) ist zu (von) jedem ΔR der Absolutbetrag des negativen (positiven) Achsenabschnitts zuzuzählen (abzuziehen), was einer Translation der Geraden durch den Nullpunkt entspricht. Zwei Auswertungsbeispiele dieser Art sollen zeigen, daß beide Bestimmungswege für i' praktisch gleichwertig sind.

Auf den folgenden Seiten sind die graphischen Darstellungen $\Delta R = f(c_m)$ für einige untersuchte Substanzen und die zwei Darstellungen $\Delta R/c_m = f(c_m)$ zu finden. Daran schließt sich die Zusammenstellung der erhaltenen Teilchenzahlen für die Teststoffe an.



Widerstandsdifferenz ΔR zwischen den Thermistoren als Funktion der molalen Konzentrationen c_m von Eichsals (KNO_3 ; $i = 1$) und Teststoff ($CO(NH_2)_2$; $i' = 1$). Inertelektrolyt: K_2SO_4

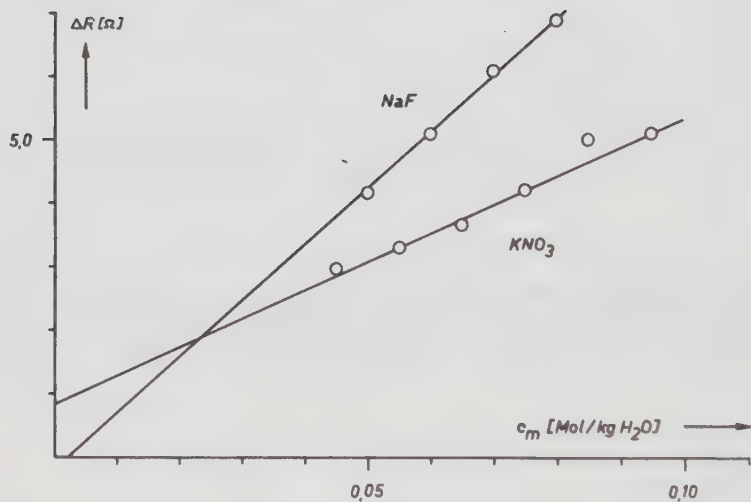


$$\Delta R = f(c_m)$$

Eichsubstanz: KNO_3 ($i = 1$)

Inertelektrolyt: K_2SO_4

Teststoff: KCl ($i' = 1$)

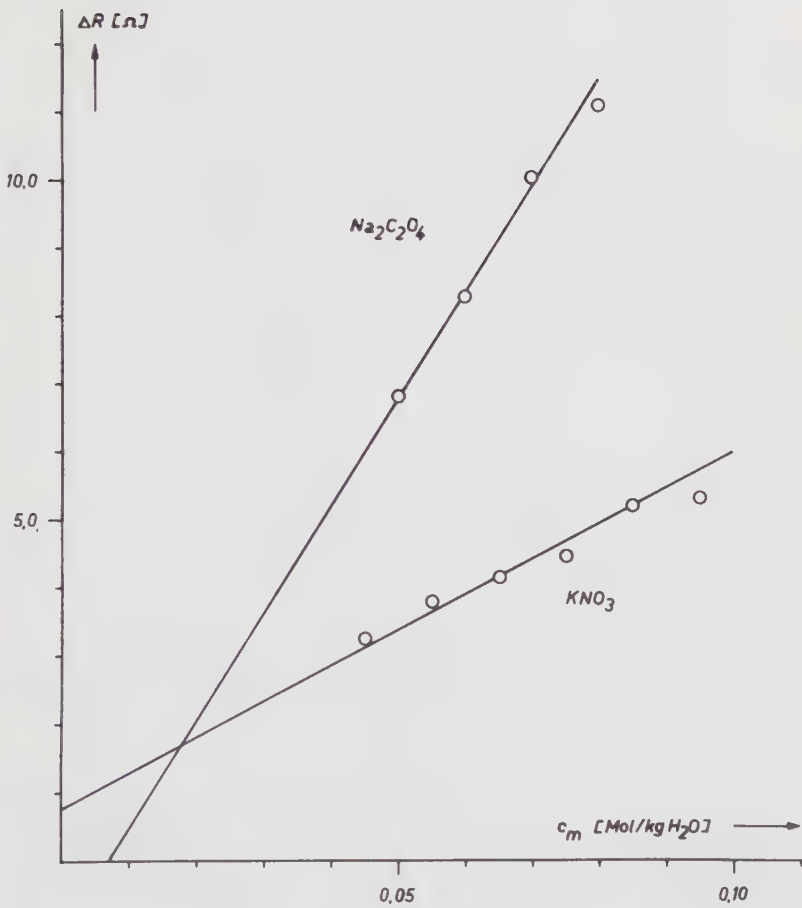


$$\Delta R = f(c_m)$$

Eichsubstanz: KNO_3 ($i = 1$)

Teststoff : NaF ($i' = 2$)

Inertelektrolyt: K_2SO_4

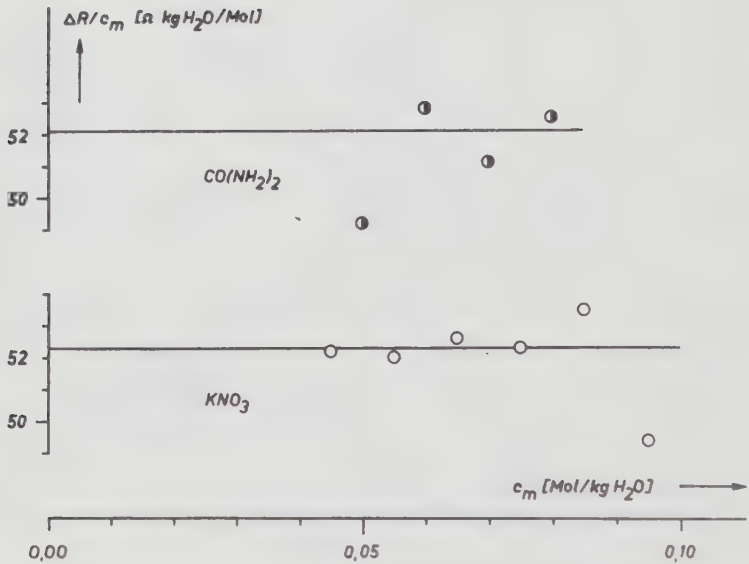


$$\Delta R = f(c_m)$$

Eichsubstanz: KNO_3 ($i = 1$)

Teststoff: $Na_2C_2O_4$ ($i' = 3$)

Inertelektrolyt: K_2SO_4



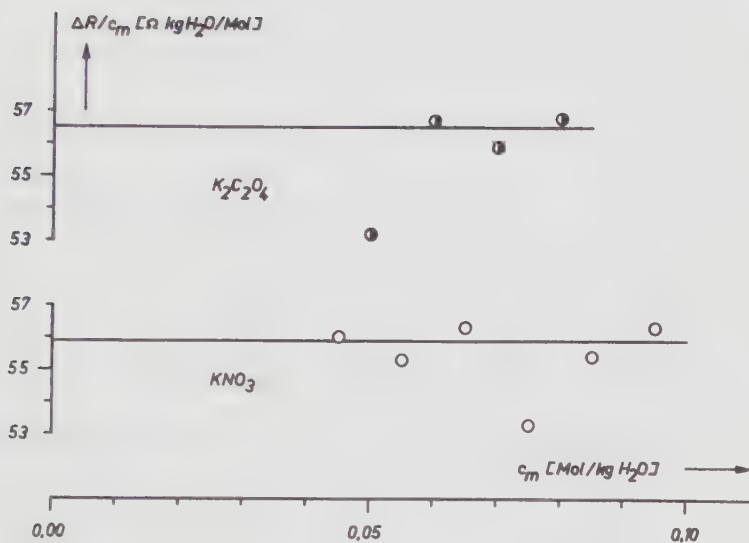
Graphische Darstellung der Funktionen

$\Delta R/c_m = f(c_m)$

Teststoff: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; ($i' = 1$)

Eichsubstanz: KNO_3 ; ($i = 1$)

Inertelektrolyt: K_2SO_4



Graphische Darstellung der Funktionen

$\Delta R/c_m = f(c_m)$

Teststoff: $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$; ($i' = 1$)

Eichsubstanz: KNO_3 ; ($i = 1$)

Inertelektrolyt: K_2SO_4

Zusammenstellung der erhaltenen Teilchenzahlen i' der Teststoffe

Substanz		Steigung	Teilchenzahl
a) NaF	m_{NaF}	$=100 \cdot 123/140 = 87,86$	$i' = 87,86/44,44 = 1,98$
	m_{KNO_3}	$=100 \cdot 80/180 = 44,44$	
b) NaCl	m_{NaCl}	$=100 \cdot 85/100 = 85,00$	$i' = 85,00/42,86 = 1,98$
$c_m \ 0,05$	m_{KNO_3}	$=100 \cdot 75/175 = 42,86$	
c) NaCl	m_{NaCl}	$=100 \cdot 140/125 = 112,00$	$i' = 112,00/55,17 = 2,03$
$c_m \ 0,05$	m_{KNO_3}	$=100 \cdot 80/145 = 55,17$	
d) NaBr	m_{NaBr}	$=100 \cdot 59/65 = 90,77$	$i' = 90,77/45,56 = 1,99$
$c_m \ 0,05$	m_{KNO_3}	$=100 \cdot 82/180 = 45,56$	
e) NaBr	m_{NaBr}	$=100 \cdot 114/120 = 95,00$	$i' = 95,00/45,14 = 2,10$
$c_m \ 0,05$	m_{KNO_3}	$=100 \cdot 79/175 = 45,14$	
f) NaJ	m_{NaJ}	$=100 \cdot 79/85 = 92,94$	$i' = 92,94/48,23 = 1,93$
$c_m \ 0,05$	m_{KNO_3}	$=100 \cdot 68/141 = 48,23$	
g) $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$m_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$	$=100 \cdot 190/120 = 158,33$	$i' = 158,33/52,17 = 3,04$
	m_{KNO_3}	$=100 \cdot 84/161 = 52,17$	
h) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$m_{\text{H.S.}}$	$=100 \cdot 68/130 = 52,31$	$i' = 52,31/52,67 = 0,99$
	m_{KNO_3}	$=100 \cdot 79/150 = 52,67$	
i) KCl	m_{KCl}	$=100 \cdot 56/125 = 44,80$	$i' = 44,80/44,67 = 1,00$
	m_{KNO_3}	$=100 \cdot 76/150 = 44,67$	
j) KBr	m_{KBr}	$=100 \cdot 70/140 = 50,00$	$i' = 50,00/51,61 = 0,97$
	m_{KNO_3}	$=100 \cdot 80/155 = 51,61$	
k) KJ	m_{KJ}	$=100 \cdot 70/140 = 50,00$	$i' = 50,00/51,72 = 0,97$
	m_{KNO_3}	$=100 \cdot 75/145 = 51,72$	
l) $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$m_{\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4}$	$=100 \cdot 85/151 = 56,29$	$i' = 56,29/55,25 = 1,02$
	m_{KNO_3}	$=100 \cdot 100/181 = 55,25$	

Beispiele für die Auswertung durch Bildung des Quotienten
 $(\Delta R'/c_m)_{c_m=0} / k$ (vergl. Gleichung (4) auf Seite 31)

- h) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ In der graphischen Darstellung $\Delta R = f(c_m)$ ergaben sich die Ordinatenabschnitte
 +0,10 Ohm für die Testsubstanz Harnstoff und
 +1,00 Ohm für die Eichsubstanz KNO_3 .
 ΔR_{korrr} ist der um den zugehörigen Achsenabschnitt korrigierte jeweilige Wert ΔR .

Substanz	c_m [Mol/kg H_2O]	ΔR [Ω]	ΔR_{korrr} [Ω]	$\Delta R_{\text{korrr}}/c_m$ [$\Omega \text{kg H}_2\text{O}/\text{Mol}$]
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	0,050	2,56	2,46	49,2
	0,060	3,27	3,17	52,8
	0,070	3,68	3,58	51,1
	0,080	4,30	4,20	52,5
KNO_3	0,045	3,35	2,35	52,2
	0,055	3,86	2,86	52,0
	0,065	4,42	3,42	52,6
	0,075	4,92	3,92	52,3
	0,085	5,55	4,55	53,5
	0,095	5,69	4,69	49,4

Aus dem Diagramm: $(\Delta R'/c_m)_{c_m=0} = 51,1$ [$\Omega \text{kg H}_2\text{O}/\text{Mol}$]
 $k = 52,3$ [$\Omega \text{kg H}_2\text{O}/\text{Mol}$]

$$i' = 52,1/52,3 = \underline{\underline{1,00}}$$

- 1) $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ In der graphischen Darstellung $\Delta R = f(c_m)$ ergaben sich die Ordinatenabschnitte
 -0,15 Ohm für die Testsubstanz $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und
 +0,80 Ohm für die Eichsubstanz KNO_3 .

Substanz	c_m [Mol/kg H_2O]	ΔR [Ω]	ΔR_{korrr} [Ω]	$\Delta R_{\text{korrr}}/c_m$ [$\Omega \text{kg H}_2\text{O}/\text{Mol}$]
$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0,050	2,51	2,66	53,2
	0,060	3,25	3,40	56,7
	0,070	3,76	3,91	55,9
	0,080	4,39	4,54	56,8
KNO_3	0,045	3,32	2,52	56,0
	0,055	3,84	3,04	55,3
	0,065	4,46	3,66	56,3
	0,075	4,80	4,00	53,3
	0,085	5,51	4,71	55,4
	0,095	6,15	5,35	56,3

Aus dem Diagramm: $(\Delta R'/c_m)_{c_m=0} = 56,5$ [$\Omega \text{kg H}_2\text{O}/\text{Mol}$]
 $k = 55,9$ [$\Omega \text{kg H}_2\text{O}/\text{Mol}$]

$$i' = 56,5/55,9 = \underline{\underline{1,01}}$$

Die gefundenen Teilchenzahlen für die Testsubstanzen (vergl. Seite 38) weichen um höchstens $\pm 5\%$ vom theoretischen Wert ab, entsprechend einer Absolutabweichung von $\pm 0,1$. Im allgemeinen geht also die Teilchenzahl eindeutig aus den Ergebnissen hervor.

4. Diskussion der Ergebnisse

Um die Funktionsweise der Salzvaporometrie zu verstehen, ist es sinnvoll, etwas näher auf die Salzkryoskopie einzugehen.

Die Salzkryoskopie beruht auf einer Beobachtung von R. LÖWENHERZ¹¹⁾, daß der Gefrierpunkt einer gesättigten Salzlösung mit Bodenkörper bei Zugabe eines Fremdstoffes ebenso erniedrigt wird wie der eines reinen Lösemittels, daß aber bei Zusatz solcher Ionen, die bereits im Salz der gesättigten Lösung enthalten sind, *keine* Gefrierpunktsdepression erfolgt.

Es wurde mehrfach versucht, diese Beobachtung thermodynamisch zu begründen. So konnte R. HAASE¹²⁾ unter Annahme vereinfachender Bedingungen (die Aktivitäten der Ionen ändern sich nach diesem Ansatz nicht) zeigen, daß bei genügend kleinen Konzentrationen tatsächlich nur solche Stoffe eine Gefrierpunktsdepression hervorrufen, die lösemittelfremd sind, also chemisch anders zusammengesetzt sind als H_2O und das Salz, von dem die gesättigte Lösung hergestellt wurde. Eine thermodynamische Betrachtung von R. S. TOBIAS¹³⁾, die etwas mehr den realen Bedingungen der Salzkryoskopie Rechnung trägt, führt allerdings zu dem Schluß, daß diese Aussage nur gilt, wenn die zugesetzten Ionen eine niedrige Ladung tragen. Höher geladene Ionen sollten Abweichungen verursachen, über deren Größe keine Aussagen gemacht werden können.

Vorläufig wird es also nur möglich sein, empirisch zu prüfen, inwieweit die Beobachtung von R. LÖWENHERZ Gültigkeit hat. Sorgfältige neuere Untersuchungen von K. F. JAHR und K. WEGENER¹⁴⁾ haben ergeben, daß auch bei salzkryoskopischen Messungen an Salzen mit hoch geladenen Ionen lösemittelleigene Ionen keine Gefrierpunktsdepression hervorrufen, und daß für die Fremdionen das RAOULTsche Gesetz $\Delta T = f(c_m)$ streng erfüllt ist.

Prinzipiell sind für die Salzvaporometrie die gleichen Verhältnisse zu erwarten wie für die Salzkryoskopie, denn in beiden Fällen besteht das nonvariante Phasengleichgewicht zwischen fester Phase, Lösung und Gasphase. Unterschiede bestehen jedoch in der Art der Einstellung dieses Gleichgewichts.

Bei der Salzkryoskopie äußert sich die Zugabe eines Fremdstoffes in einer Gefrierpunktserniedrigung der Lösung, d.h.: die fremdstoffhaltige Lösung muß stärker abgekühlt werden, damit sie den Gefrierpunkt erreicht. Das wird dazu führen, daß aus der Lösung Feststoff auskristallisiert, da der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit anorganischer Salze meist negativ ist. Die Geschwindigkeit, mit der sich das Phasengleichgewicht einstellt, wird also wesentlich durch die Kristallisationsgeschwindigkeit der gelösten Salze bedingt.

Bei der Salzvaporometrie wird der Tropfen mit der fremdstoffhaltigen Lösung verdünnt, indem Lösemitteldampf kondensiert. Hier wird die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht einstellt, also durch die Auflösungs geschwindigkeit des Kristalls mitbestimmt.

Da sich über die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung nur schwer etwas theoretisch aussagen läßt, muß wohl auch die Frage nach der Anwendbarkeit der Salzvaporometrie vorläufig auf experimentellem Wege beantwortet werden.

Aus den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit ist zu ersehen, daß zwischen der gemessenen Temperaturdifferenz (bzw. Widerstandsdifferenz der Thermistoren) und der molalen Fremdstoffkonzentration ein linearer Zusammenhang besteht. Die Darstellungen $\Delta R = f(c_m)$ zeigen allerdings, daß die Geraden nicht durch den Nullpunkt gehen, sondern einen Ordinatenabschnitt haben. Die Ursache dieses Effekts ist bisher nicht bekannt. Wird der Effekt versuchsweise apparativen Einflüssen zugeschrieben, so sollten Geraden für Substanzen mit gleicher Teilchenzahl sich nach der Parallelverschiebung durch den Nullpunkt decken, sofern die Linearität zwischen ΔR und c_m streng gilt. Dies ist jedoch nicht streng erfüllt, denn der Anstieg der Geraden ist verschieden. Ein Vergleich ergibt, daß der Anstieg der Geraden für die Eichsubstanz KNO_3 zwischen 42,86 und 55,52 schwankt. Das entspricht einem Winkel von rund 7° . Ähnlich große Schwan-

kungen beobachtet man bei Messungen an anderen Stoffen mit der effektiven Teilchenzahl 1. So betragen die Grenzwerte der Anstiege für a l l e Substanzen mit der effektiven Teilchenzahl 1 42,86 (KNO_3) und 56,29 ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), was einem Winkel von $7\frac{1}{2}^\circ$ entspricht. Für Meßwerte, die von Stoffen mit der Teilchenzahl 1 im Verlauf einer e i n z i g e n Meßreihe aufgenommen wurden, ist der Anstieg jedoch gut reproduzierbar. Für die Praxis der Messung folgt daraus, daß für genaue Aussagen über die Teilchenzahl mit jeder Testsubstanz bzw. Substanz mit unbekannter Teilchenzahl auch die Eichsubstanz gemessen werden sollte. Wenn man so verfährt, liegen die Meßwerte für eine Substanz mit der Teilchenzahl 2 auf einer Geraden mit genau dem doppelten Anstieg. Daher können auch Teilchenzahlen unbekannter Stoffe mit Hilfe des Anstiegs der Geraden für die Eichsubstanz ermittelt werden.

Der beobachtete Winkel von $7,5^\circ$ kann als Streubereich der Reproduzierbarkeit angesehen werden, da für die Messungen der Eichsalzkonzentrationen bei allen Versuchen die selben Lösungen verwendet wurden. Das heißt aber auch, daß der Streubereich überwiegend oder ausschließlich apparativ bedingt ist.

Auch die Entstehung der Ordinatenabschnitte der Geraden im Diagramm $\Delta R = f(c_m)$ wurde auf der vorigen Seite probenhalber nur apparativen Einflüssen zugeschrieben. Das scheint aus zwei Gründen fragwürdig.

Einmal kann man die Achsenabschnitte nämlich als große positive (oder negative) Nullpunktabweichungen ansehen. Solche Abweichungen ergeben sich, wenn für einen bestimmten Meßwert ΔR die wirksame Fremdstoffkonzentration kleiner (oder größer) erscheint als die durch Einwaage ermittelte, oder anders ausgedrückt: wenn für eine bestimmte Fremdstoffkonzentration der gemessene Wert ΔR größer (oder kleiner) ausfällt als theoretisch zu erwarten. Es ist plausibel, daß unter diesem Blickwinkel die Ursache für die Ordinatenabschnitte von der jeweiligen Zusammensetzung der Lösung mindestens mitbedingt wird.

Andererseits sind für bestimmte Teststoffgruppen die Ordinatenabschnitte in zahlenmäßig und vorzeichenmäßig abgegrenzten Häufigkeitsbereichen zu finden. Beispielsweise betragen die Abschnitte für die Geraden der Natriumhalogenide -0,05 bis -0,35

Ohm, der Kaliumhalogenide +0,55 bis +1,35 Ohm. Die Achsenabschnitte für das Eichsalz KNO_3 variieren zwischen +0,40 und +1,00 Ohm (häufigster Wert: etwa +0,80 Ohm). Die Differenz zwischen den beiden extremen Abschnitten für KNO_3 beträgt 0,60 Ohm. Hält man die Hälfte dieses Betrages (also 0,30 Ohm) für eine apparativ bewirkte Streuung, so wären alle Geraden, die um $\pm 0,30$ Ohm vom Nullpunkt abweichen, als Geraden zu betrachten, die praktisch durch den Koordinatenursprung gehen. Die zu diesen Geraden gehörigen Stoffe sind die Natriumhalogenide, ferner Harnstoff und $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Die Überlegungen zur Nullpunktverschiebung sind dadurch gerechtfertigt, daß mitunter im Zuge einer Meßreihe eine Nullpunktversetzung zu beobachten ist, obgleich an beiden Thermistoren Tropfen der fremdsalzf freien, gesättigten Inertsalzlösung hängen.

Eine tiefer gehende Erörterung der Gründe für die Parallelverschiebung der Geraden scheitert daran, daß das vorhandene Zahlenmaterial nicht ausreicht, um apparativ bedingte von lösungsbedingten Einflüssen zu unterscheiden. Damit bleibt eine vollständige Klärung weiteren Untersuchungen vorbehalten.

V. Zusammenfassung

Die Vaporometrie wurde in neuerer Zeit zu einer sehr brauchbaren Methode der Molekulargewichtsbestimmung gelöster Stoffe entwickelt. Sie beruht darauf, daß eine Lösung einen niedrigeren Dampfdruck hat als das Lösemittel gleicher Temperatur. Auf einem Tropfen der Lösung, der mit Lösemitteldampf im isothermen Gleichgewicht steht, kondensiert sich daher Lösemitteldampf. Die dabei frei werdende Kondensationswärme wird bei der Vaporometrie gemessen. Sie ist der Zahl der gelösten Teilchen proportional. Diese Methode, die ursprünglich für organische Solventien entwickelt wurde, kann jetzt auch auf wäßrige Lösungen angewendet werden. Dadurch ist die Vaporometrie auch für die Lösung anorganischer Probleme sehr bedeutsam geworden.

Bei der Molekulargewichtsbestimmung gelöster anorganischer Substanzen aufgrund kolligativer Effekte der Lösungen kann es zu Schwierigkeiten kommen, weil die Stoffe in Lösung meist dissoziiert vorliegen und somit der Zusammenhang zwischen dem Molekulargewicht und der primär aus der Auswertung hervorgehenden Größe, der Teilchenzahl, nicht immer bekannt ist. Bei der Kryoskopie überbrückt man diese Schwierigkeiten, indem als Lösemittel eine gesättigte Salzlösung verwendet wird (Salzkryoskopie). Nur lösemittelfremde Teilchen bewirken in diesem Falle eine Dampfdruckänderung bzw. Gefrierpunktsdepression.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, zu untersuchen, ob sich dieser Vorteil auch bei der Vaporometrie ausnutzen läßt. Da die Zugabe eines Fremdstoffes zur gesättigten Lösung eines Inertsalzes dessen Löslichkeit beeinflusst, ist eine der Zahl der gelösten Teilchen proportionale Dampfdruckerniedrigung nur zu erwarten, wenn die gesättigte Lösung mit festem Bodenkörper in Berührung steht, so daß sich stets ein Phasengleichgewicht einstellen kann. Für die Vaporometrie ergab sich somit das Problem, in den Lösungs- und Lösemitteltropfen Bodenkörper einzubringen. Das Problem konnte in dieser Arbeit so weit gelöst werden, daß salzvaporometrische Messungen jetzt auch mit einem handelsüblichen Vaporometer durchführbar sind.

Es wurden salzvaporometrische Messungen an verschiedenen anorganischen Salzen sowie an Harnstoff als wasserlöslicher organi-

scher Verbindung in gesättigter Kaliumsulfatlösung mit festem K_2SO_4 als Bodenkörper durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, daß ein linearer Zusammenhang zwischen der Zahl der gelösten Teilchen und der gemessenen Widerstandsdifferenz zwischen den Thermistoren (entsprechend der durch die Konsationswärme hervorgerufenen Temperaturdifferenz) besteht. Lösemittleigene Ionen, also K^+ bzw. SO_4^{--} , bewirken, wie in der Salzkryoskopie, keine Widerstandsdifferenz.

Die Reproduzierbarkeit der Meßwerte ist, wahrscheinlich aus apparativen Gründen, nur innerhalb einer im Zusammenhang durchgeführten Meßreihe befriedigend. Es ist deshalb notwendig, in einer Meßreihe Lösungen des Fremdstoffes unbekannter Teilchenzahl sowie Lösungen der Eichsubstanz bekannter Teilchenzahl zu untersuchen. Die Extrapolation der linearen Funktion $\Delta R(c_m)$ auf $c_m = 0$ (c_m ist die molale Konzentration des Fremdstoffs) ergibt nicht immer den Wert $\Delta R = 0$. Daher müssen stets Lösungen mit mehreren unterschiedlichen Fremdstoffkonzentrationen gemessen werden. Die Meßwerte für diese Lösungen können nötigenfalls durch eine Parallelverschiebung der Geraden $\Delta R_1(c_{m1})$ durch den Nullpunkt korrigiert werden. Die Gründe für die Nullpunktverschiebung der Geraden sind noch nicht bekannt.

Unter Einhaltung der in dieser Arbeit entwickelten Vorschriften ermöglicht die Salzvaporometrie Teilchenzahlbestimmungen mit einer Genauigkeit von $\pm 5\%$.

VI. Literaturverzeichnis

- 1) B. MAGYAR:
Helv. chim. Acta 48, 1259 (1965)
- 2) A. V. HILL:
Proceed. Royal Soc. London A 127, 9 (1930)
- 3) CH. CHYLEWSKI u. W. SIMON:
Helv. chim. Acta 47, 515 (1964)
- 4) R. PASTERNAK, P. BRADY u. H. EHRLMANTRAUT:
ACHEMA-Schrift, Juni 1961
- 5) R.J. MÜLLER u. J. H. STOLTEN:
Anal. Chem. 7, 1103 (1953)
- 6) E. J. BALDES:
J. Sci. Instrum. 11, 223 (1934)
- 7) E. J. BALDES u. F. JOHNSON:
Biodynamica 46, 1 (1939)
- 8) E. J. BALDES u. F. JOHNSON:
Biodynamica 47, 1 (1939)
- 9) G. B. TAYLOR u. M. B. HALL:
Anal. Chem. 23, 947 (1951)
- 10) MECHROLAB Instruction Manual für Vapor Pressure Osmometer
Model 302, Seite 8
- 11) R. LÖWENHERZ:
Z. physik. Chem. 18, 71 (1859)
- 12) R. HAASE:
"Thermodynamik der Mischphasen" (SPRINGER-Verlag,
Berlin 1956)
- 13) R. S. TOBIAS:
J. inorg. nuclear Chem. 19, 348 (1961)
- 14) K. F. JAHR u. K. WEGENER:
Z. physik. Chem. N.F. 53, 87 (1967)

Diese Arbeit wurde von Oktober 1963 bis Oktober 1967 im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter Leitung von Herrn Professor Dr. K. F. JAHR ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. K. F. JAHR, gilt mein Dank für die Themenstellung und die Förderung der Arbeit.

Herrn Privatdozenten Dr. J. FUCHS danke ich für wertvolle Anregungen.

Lebenslauf

Am 9. 11. 1931 kam ich in Berlin zur Welt. Ab Frühjahr 1938 besuchte ich 4 Jahre die Volksschule, ab September 1942 die BORSIG-Oberschule.

Das zweite Oberschuljahr absolvierte ich in der Evakuierung in Ostpreußen auf der Oberschule für Jungen zu Tilsit. Wegen des Rückzuges an der Ostfront kehrte ich Herbst 1944 nach Berlin zurück.

Zur Fortsetzung der Schulausbildung fuhr ich November 1944 nach Göhren (Rügen) in ein KLV-Lager, um mich dem Hauptanteil der Lehrer und Schüler der BORSIG-Schule anzuschließen. Anfang April 1945 gelang gerade noch der Abtransport der Belegschaften mehrerer Berliner Oberschulen nach Dänemark in Flüchtlingslager. Nach zweijähriger Zivilinternierung erreichte ich April 1947 wieder Berlin.

Ich wurde in die 5. Klasse der ROBERT-KOCH-Schule (naturwissenschaftlicher Zweig) aufgenommen, an der ich im Juni 1950 die Reifeprüfung ablegte. Von Oktober 1951 bis Oktober 1953 ließ ich mich zum Chemotechniker ausbilden. Ich war ab Februar 1954 ein Vierteljahr in der Industrie als Chemotechniker tätig.

Zum Wintersemester 1954 schrieb ich mich an der Freien Universität Berlin als Student der Chemie ein. Im Dezember 1958 bestand ich die Diplomvorprüfung, im September 1963 die Diplomprüfung. Meine Diplomarbeit ("Über die Chlorbestimmung nach dem Prinzip von W. SCHÖNIGER in metallhaltigen organischen Verbindungen") fertigte ich unter der Leitung von Herrn Professor Dr. K. F. JAHR im Institut für Anorganische Chemie der FU Berlin an. Seit Oktober 1963 arbeite ich an der Dissertation.

Am selben Institut war ich vom 1. 10. 1962 bis 31. 9. 1963 studentische Hilfskraft, vom 1. 10. 1963 bis 31. 12. 1963 wissenschaftlicher Hilfsassistent und vom 1. 1. 1964 bis 31. 3. 1968 wissenschaftlicher Assistent.

Ich besuchte die Vorlesungen bzw. Übungen der Herren Professoren und Dozenten: BISCHOFF, BROSER, ENGEL, GNICHTEL, HEBERER, JAHR, KANIG, KOHLER, LASSEN, LAUTSCH, MANECKE, MEHNERT, PLIETH, REUTER, RICHTER, SCHENCK, STRANSKI, ÜBERREITER, VETTER.

